M. Smoluchowski

Zur Theorie ....

Zur Theorie der Zustandsgleichungen.

Eing. 25. Nov.

von

M. v. Smoluchowski. Krakau,
Studentenstr. 27

Unter obigem Titel hat M. B. Wagner in diesen Annalen eine Arbeit*) veröffentlicht, deren Hauptzweck der Nachweis ist, dass Van der Waals, Boltzmann, Kuenen und alle anderen Autoren, welche die Wirkung der molekularen Anziehungskräfte durch Einführung eines inneren Druckes $\frac{a}{v^2}$ ersetzten, in einem Irrtum befangen waren, indem sich bei korrekter Berechnung unter den Van der Waals'schen Voraussetzungen vielmehr eine Zustandsgleichung von der Gestalt:

$$pv = rT\, e^{-\frac{f(v)}{rT}}\left[1+\frac{b}{v}\, e^{-\frac{f(v)}{rT}}+\dots\right] \qquad (1)$$

ergebe. Insbesondere richtet sich die Spitze jener Ausführungen gegen Boltzmann, welcher bei seinen Bestrebungen, die Ableitung der V. d. Waals'schen Gleichung in möglichst präziser Form zu geben, gewisse Fehler begangen haben soll.

Nun glaube ich, dass diese schweren Vorwürfe auf Missverständnisse zurückzuführen sind, und dass die herkömmliche Auffassung vollkommen zu Recht besteht. Gewisse, bei der Begründung jener Gleichung zu Tage tretende Schwierigkeiten verdienen aber vielleicht tatsächlich eine eingehendere Analyse, als meistens üblich ist, und deshalb scheint es mir nützlich, die Sachlage behufs Klarlegung der Einwände Wagner's in möglichst einfacher Weise kurz auseinanderzusetzen.

Um das Wesentliche hervortreten zu lassen, seien von vornherein Punktmoleküle angenommen, wodurch die Eigenvolum-Korrektion wegfällt. Als Druck des Gases ist nun nach Wagner die Bewegungsgrösse anzusehen, welche die Molekularstösse auf eine

*) M. B. Wagner, Ann. d. Phys. 45, 1169, 1914.

unendlich dünne Wand übertragen, welche das Gas gegen den leeren Raum abgrenzt; somit ist in bekannter Weise der Druck:

$$p = \frac{n_w m c^2}{3} \qquad \text{---- (2)}$$

wobei n_w die Molekülzahl bedeutet, welche in der unmittelbar der Wand anliegenden Schichte pro Volumeinheit enthalten ist. Letztere Molekülzahl ist aber nicht mit der im Innern des Gasraumes (Wagner's „Stoffkern") pro Volumeinheit entfallenden Zahl n_0 identisch, da die Gasdichte in den Grenzschichten mit Annäherung an die Wand abnimmt. Und zwar ist zufolge des bekannten Boltzmann'schen $e^{-2h\chi}$-Satzes die Molekülzahl in der Entfernung x von der Wand:

$$n(x) = n_0 e^{-2h\int_x^\infty F(\xi)\,d\xi} \qquad \text{------ (3)}$$

wo $F(\xi)$ die nach dem Gas-Innern gerichtete Resultante der Kohäsionskräfte bedeutet, welche auf ein im Abstande ξ von der Wand befindliches Molekül seitens der übrigen Gasmoleküle ausgeübt wird. Führt man für die zum Transport eines Moleküls vom Innern an die Wand erforderliche Arbeit die Abkürzung ein:

$$\int_0^\infty F(\xi)\,d\xi = A$$

so geht also (2) mit Rücksicht auf (3) und die Relationen $c^2 = 3rT$, $2h = \frac{N}{RT}$ über in

$$p = \frac{rT}{v}\, e^{-\frac{N}{RT}A} \qquad \text{-- ---- (4)}$$

Soweit ist also Wagner's Ableitung*) ganz richtig, aber unbegründet ist dessen Ansicht, dass A bloß eine Funktion des spezifischen Volumens v sei, da ja die Kräfte $F(\xi)$ im Allgemeinen von der Molekülverteilung in den Wandschichten, also der Veränderlichkeit der $n(\xi)$ abhängen und letztere durch die in h enthaltene Temperatur mitbestimmt wird.

Betrachten wir diese Verteilung etwas näher. Durch Differentiation von (3) erhält man

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = 2h\,F(x) \qquad \text{---- — (5)}$$

was mit der aerostatischen Grundgleichung identisch ist. Nun lässt sich $F(x)$ in die Anziehungskräfte zerlegen, welche das in x befindliche Molekül seitens der in verschiedenen Entfernungen ξ von der Wand befindlichen Gasschichten (von der Dicke $d\xi$) erfährt. Dieselben lassen sich in der Form $n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,d\xi$ ausdrücken, wo die Funktion Ψ bloß von der Gestalt des Kraftgesetzes

*) Unsere Bezeichnungsweise weicht etwas von jener Wagner's ab und schliesst sich mehr an Boltzmann an. ~~Wagner bezeichnet mit n die Molekülzahl pro~~

abhängt; dieselbe ist natürlich eine unpaare Funktion und muss im Sinne der Boltzmann'schen Voraussetzungen als in einem relativ grossen Wirkungsbereich*) $|\xi - x| < \rho_2$ wenig veränderlich, aber für makroskopische Entfernungen als verschwindend klein von höherer Grössenordnung angenommen werden. Die Verteilung der Moleküle ist also durch die Differential-Integralgleichung bestimmt:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = 2h\int_0^\infty n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,d\xi \qquad \text{---- (6)}$$

Ohne in eine genauere Analyse derselben einzugehen, kann man ein für unseren Zweck genügendes Resultat ableiten, indem man mit n multipliziert und nach dx zwischen den Grenzen Null und x integriert, wodurch sich ergibt:

$$\sout{n(x) - n_0 =}\; n(x) - n_w = 2h\int_0^x\int_0^\infty n(x)\,n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,dx\,d\xi \qquad \text{------ (7)}$$

Nun verschwindet aber offenbar die Resultierende der Kohäsionskräfte aller zwischen 0 und x gelegenen Moleküle infolge der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung:

$$\int_0^x\int_0^x n(x)\,n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,dx\,d\xi = 0$$

und es verbleibt:

$$n(x) - n_w = 2h\int_0^x\int_x^\infty n(x)\,n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,dx\,d\xi \qquad \text{------ (8)}$$

Verlegt man jetzt den Punkt x ins Innere des ~~[illegible]~~ Gases, wo die gleichförmige Dichte n_0 herrscht, so wird

$$\sout{n(x) - n_0}\quad n_w = n_0 - 2h\,n_0^2\,\alpha,$$

~~falls~~ indem das Doppelintegral

$$\int_0^x\int_x^\infty \Psi(\xi - x)\,dx\,d\xi = \alpha \qquad (9)$$

gesetzt wird, was in (2) eingesetzt, unter Benützung der Abkürzung $\frac{\alpha}{m^2} = a$ die übliche Formel ergibt:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v} \qquad \text{--- (10)}$$

Dieselbe bleibt also im Gegensatz zu Wagner's Behauptung auch in der strengen Theorie giltig, welche der Veränderlichkeit der Dichte in den Grenzschichten Rechnung trägt. Da dieselbe mit (4) nicht in Widerspruch stehen kann, lässt sich nun umgekehrt für die Arbeit A die Beziehung ableiten:

$$A = -\frac{RT}{N}\log\left(1 - \frac{a}{vrT}\right) \qquad \text{--- (11)}$$

*) Boltzmann verlangt bekanntlich, dass der Bereich ρ_2 gross sei im Verhältnis zum mittleren Molekularabstand. Eine noch etwas weiter gehende Bedingung erhält man, wenn die zufälligen ~~Dichteunterschiede~~ Dichte-Schwankungen des Gases berücksichtigt werden. Vergl. M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, 626, 1904.

Die Richtigkeit der Gleichung (10) lässt sich übrigens in ganz einfacher Weise auch folgendermassen beweisen. Im Gleichgewichtszustand muss die seitens eines Gases von bestimmter Dichte auf die Flächeninhalt der umgebenden Wände ausgeübte Kraft aus thermodynamischen Gründen unabhängig sein von der Art der letzteren, wie auch Wagner am Schlusse seiner Arbeit ausführt. Denken wir uns also eine Wand von erheblicher Dicke und von genau derselben Dichte und Molekularkraft, wie jene des Gases, so dass die Wand in Bezug auf die von ihr ausgeübten Anziehungskräfte durch jenes Gas ersetzbar sei.

Dann bleibt die Gasdichte in den Wandschichten gleich jener im Inneren; also steht die Wand unter der Wirkung der Stosskräfte: $\frac{n_0 m c^2}{3}$ und der entgegengesetzten, vom Gase ausgehenden Kohäsionskräfte, deren Resultante offenbar dem Quadrat der Dichte proportional ist, sonst aber nur von der Form des Kraftgesetzes abhängt (entsprechend dem Doppelintegral in (9)). Dies ergibt sofort die Formel (10).

Boltzmann setzt sich allerdings über die Schwierigkeiten, welche die Behandlung der Grenzschichten mit sich bringt, kurz hinweg, doch scheint mir seine, auf der Benützung des Virials beruhende Ableitung*), im Gegensatz zu Wagner's Ansicht, ebenfalls ganz einwandfrei zu sein. Wird nämlich das Virial in der Form $\sum(xX+yY+zZ)$ angewendet, so gibt allerdings das Innere des Gases (der Stoffkern) keinen Beitrag zu diesem Ausdruck, und es bleiben als ausschlaggebend gerade nur die durch veränderliche Dichte charakterisierten Wandschichten übrig.

Verwendet man dasselbe dagegen in der Form $\sum r f(r)$, so summieren sich die betreffenden Beiträge der Moleküle des Stoffkernes, und die Wandschichten kommen als verschwindend dünn gar nicht in Betracht — das ist eben der ganze Vorteil dieser von Boltzmann angenommenen Berechnungsmethode. Es sind nämlich (bei der üblichen Methode der Summierung) jene zwei Formen für ein von inneren Kräften beeinflusstes endliches System zwar im Ganzen äquivalent, nicht aber für willkürlich abgegrenzte Teile desselben. Wagner ist somit in einem Irrtum befangen, wenn er meint, dass $\sum r f(r)$ für das Gas-Innere verschwinde, und damit entfällt auch sein gegen Sutherland's und Bakker's Ableitung vorgebrachter Einwand.

*) L. Boltzmann, Gastheorie 2, S. 152. (1898).

Das Gesagte dürfte zur Klarstellung der Sache genügen. Die ~~meisten~~ Physiker, welche seit Van der Waals' Abhandlung den von diesem Forscher eingeschlagenen Gedankengang sich angeeignet haben, sind dabei meistens mehr einem intuitiven physikalischen Gefühl als ganz exakter mathematischer Überlegung gefolgt. Wir können mit Beruhigung konstatiren, dass sie von jener Intuition nicht irregeleitet worden sind.

Krakau, 15. November 1915.

Adresse d. Verfassers: Prof. M. v. Smoluchowski

Krakau, Studencka 27

XIX b)

Abgesandt an Annalen d. Physik (W. Wien) 20/11 1915

Zur Theorie der Zustandsgleichungen

von M. v. Smoluchowski

Unter obigem Titel hat H. B. Wagner in diesen Annalen *) eine Arbeit veröffentlicht, deren Hauptzweck der Nachweis ist, dass Van der Waals, Boltzmann, Kuenen und alle andren Autoren, welche die Wirkung der molekularen Anziehungskräfte durch Einführung eines inneren Druckes $\frac{a}{v^2}$ ersetzten, in einem Irrtum befangen waren, indem sich bei korrekter Rechnung unter den Van d. Waals'schen Voraussetzungen vielmehr eine Zustandsgleichung von der Gestalt

$$pv = RT\, e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} \left[1 + \frac{b}{v} e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} + \dots \right]$$

ergebe. Vor Allem richtet sich die Spitze jener Arbeit gegen Boltzmann, welcher bei seinen Bestrebungen, die Ableitung der VdW. Gleichung in möglichst präziser Form zu geben, grobe Fehler begangen haben soll.

Nun glaube ich, dass diese schweren Vorwürfe auf Missverständnissen zurückzuführen sind und dass die herkömmliche Auffassung vollkommen zu Recht besteht. Die Sache verdient aber vielleicht tatsächlich eine eingehendere Erörterung als meistens üblich ist und deshalb möchte ich die Sachlage in möglichst einfacher Form kurz auseinandersetzen.

Um das Wesentliche hervortreten zu lassen, seien von vornherein Punktmoleküle angenommen, wodurch die dem b-Gliede der VdW. Gleichung entsprechende Komplikation vermieden wird. Als Druck des Gases ist nun nach Wagner die Bewegungsgröße anzusehen, welche die Moleküle durch Stöße auf eine unendlich dünne Wand übertragen, die das Gas gegen den leeren Raum absperrt, somit ist in bekannter Weise:

$$p = \frac{n_w m c^2}{3}$$

wobei n_w die Molekülzahl bedeutet, welche in der unmittelbar der Wand anliegenden Schichte pro Volumeinheit enthalten sind. Letztere Molekülzahl ist aber nicht mit der im Inneren des Gasraumes (Wagners „Stoffkern") pro Volumeinheit entfallenden Zahl n_0 identisch, da die Gasdichte in den Grenzschichten wegen der Cohäsionskräfte mit Annäherung an die Wand abnimmt.

*) B. B. Wagner Ann. d. Phys. 45, 1169, 1914

Und zwar ist laut Boltzmanns bekanntem Satze die [illegible] Molekülzahl in der Entfernung x von der Wand:*)

~~$n = n_0 e^{-2h\int_x^\infty F(x)\,dx}$~~

$$n(x) = n_0 e^{-2h\int_x^\infty F(\xi)\,d\xi} \qquad (2)$$

~~wo nun $F(x)$ die~~

*) wo nun $F(\xi)$ die (nach dem Gasinnern gerichtete) resultierende ~~Anziehungskraft bedeutet welche~~ Resultante der Kohäsionskräfte bedeutet, welche auf ein im Abstande ξ von der Wand befindliches Molekül seitens der übrigen Gasmoleküle ausgeübt wird. Wird ~~für die zum Transport eines Moleküls von Innen an die Wand erforderliche Arbeit~~ die Abkürzung eingeführt: ~~Wert der Arbeit~~

$$\int_0^\infty F(\xi)\,d\xi = A$$

so geht also (1) ~~über in~~ (mit Rücksicht auf die Werte $c^2 = 3RT$, $2h = \frac{N}{RT}$) über in

$$p = \frac{RT}{v} e^{-2hA} = \frac{RT}{v} e^{-\frac{N}{RT}A}$$

Soweit ist also Wagners Ableitung ganz richtig, aber unbegründet ist dessen Ansicht, dass nA bloss eine Funktion des spezifischen Volumens sei, da ja die ~~Arbeit A~~ Kräfte $F(\xi)$ im Allgemeinen von der Verteilung der Moleküle in den Wandschichten, also der Veränderlichkeit der $n(\xi)$ abhängen, ~~welche mit dem V.~~ und diese durch die in h enthaltene Temperatur mitbestimmt wird.

Betrachten wir diese Verteilung etwas näher. Durch Differentiation von (2) erhält man

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = 2h\,.\,F(x)$$

was mit der aerostatischen Grundgleichung identisch ist. ~~Um nun F~~ Nun ~~möge~~ lässt sich $F(x)$ in die ~~die Kohäsionskraft~~ Anziehungskräfte zerlegen, welche das in x befindliche Molekül seitens ~~eines in der~~ der in verschiedenen Entfernungen ξ von der Wand befindlichen ~~Moleküle~~ Gasschichten (von der Dicke $d\xi$) erfährt, ~~und welche~~ dieselben lassen sich in der Form ~~ausdrücken als~~ [illegible] $n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,d\xi$ ~~bezeichnet werden~~ ausdrücken [illegible], wo die Funktion Ψ bloss von der Gestalt des Kraftgesetzes abhängt; ~~dieselbe ist~~ sie muss natürlich als ungerade Funktion und [illegible] im Sinne der Boltzmann'schen Voraussetzungen als in einem relativ grossen Bereich $|\xi - x| < \varrho_2$ wenig veränderlich, für grosse Entfernungen verschwindend klein vorher [illegible] angenommen werden. Die Verteilung der Moleküle ist also durch die Differential-Integralgleichung bestimmt:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = 2h\int_0^\infty n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,d\xi$$

Ohne in eine genauere Analyse derselben einzugehen, ~~können wir~~ kann man ~~folgendes~~ ein für unseren Zweck genügendes Resultat ableiten, indem man mit n multipliziert und nach dx zwischen den Grenzen Null und x integriert, wodurch sich ergibt ~~man erhält~~:

$$n(x) - n_w = 2h \int_0^x\int_0^\infty n(x)\,n(\xi)\,\Psi(\xi - x)\,dx\,d\xi$$

~~Wird nun der Punkt x ins Innere des Gases verlegt, wo die gleichförmige Dichte n_0 herrscht, so~~

XIX a)

[69]

Nun verschwindet aber offenbar die Resultierende der Kohäsionskräfte aller zwischen 0 und x gelegenen Moleküle

$$\int_0^x\int_0^x n(x)\, n(\xi)\, \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi = 0$$

da wegen der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung, also bleibt

$$n(x) - n_w = 2h \int_0^x\int_x^\infty n(x)\, n(\xi)\, \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi$$

Verlegt man jetzt den Punkt x ins Innere des Gases, wo die gleichförmige Dichte n_0 herrscht, so wird

$$n_0 - n_w = 2h\, n_0^2 \int_0^x\int_x^\infty \Psi(\xi - x)\, dx\, d\xi$$

und hiermit wird, falls letzteres Doppelintegral mit α bezeichnet wird:

$$n_w = n_0 - \frac{\alpha n_0^2}{\frac{RT}{N}} \quad H!$$

was in (1) eingesetzt (unter Benutzung der Abkürzung $a = \frac{\alpha}{m^2}$) die übliche Formel ergibt:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v}$$

Da zwischen dieser Formel und ( ) kein Widerspruch bestehen kann, so lässt sich daraus die Arbeit A ableiten:

$$A = -\frac{RT}{N}\log\left(1 - \frac{a}{vRT}\right)$$

Dass die übliche Formel auch in der strengen Theorie gültig bleibt, welche der eventuellen Veränderlichkeit der Dichte in den Grenzschichten Rechnung trägt, kann man übrigens in ganz einfacher Weise beweisen:

~~Im Gleichgewichtszustand muss nämlich die seitens eines Gases bestimmter Dichte auf die der umgebenden Wände ausgeübte Kraft unabhängig sein von der Art der Wand — wie auch Wagner im letzten Abschnitt seiner Arbeit bemerkt. Anstatt also den Druck auf eine (in der früheren Weise)~~

Denken wir uns also eine Wand von erheblicher Dicke und von genau derselben Dichte wie jene des Gases, so dass dieselbe in Bezug auf die von ihr ausgeübten Kohäsionskräfte durch jenes Gas ersetzbar ist. Dann bleibt die Gasdichte in den Wandschichten gleich jener im Innern; also steht die Wand unter der Wirkung der Stosskräfte: $\frac{n_0 m c^2}{3}$ und der entgegengesetzten, seitens des Gases ausgeübten Kohäsionskräfte, deren Resultante offenbar dem Quadrat der Dichte proportional ist, sonst aber nur von der Form des Kraftgesetzes abhängt (entsprechend dem Doppelintegral in ( )). Dies ergibt sofort die Formel ( ).

Boltzmann setzt sich allerdings über die Schwierigkeiten welche die Betrachtung der Grenzschichten mit sich bringt, kurz hinweg, doch scheint mir seine Ableitung (auf der Benutzung des Virials beruhende (Gasth. 2 p. 152)) im Widerspruch zu Wagner's Ansicht ebenfalls ganz einwandfrei zu sein.

Wird nämlich das Virial in der Form $\Sigma(xX + yY + zZ)$ angewandt, so [insertion: gibt] ~~[illegible]~~ [insertion: ~~[illegible]~~ für diesen Ausdruck] allerdings das

Innere des Gases (der Stoffkern) [insertion: keinen Beitrag] ~~[illegible]~~ und es bleiben gerade nur die ~~[illegible]~~ Wandschichten

als ausschlaggebend übrig. (durch Veränderlichkeit der Dichte charakterisierten)

Verwendet man dasselbe dagegen in der Form $\Sigma\, r f(r)$, so summieren sich die [insertion: betreffenden Beiträge] ~~Wirkungen~~ der

Moleküle des Stoffkernes und die Wandschichten [insertion: kommen] ~~[illegible]~~ als verschwindend klein gar nicht in Betracht —

das ist eben der ganze Vorteil [insertion: dieser von] ~~der~~ Boltzmann [insertion: angenommenen Berechnungsmethode.] ~~[illegible] Betrachtungsweise~~. Es sind eben jene zwei

Formen (im Ganzen für ein [insertion: von äusseren Kräften [illegible] beeinflusstes und [insertion: stabiles] ~~[illegible]~~ ~~[illegible] befindliches~~ System) äquivalent, nicht aber für willkürlich

abgegrenzte Teile desselben. ~~Ebenso ungerechtfertigt ist somit auch der von Wagner~~ gegen Sutherland's

und Bakkers Ableitung vorgebrachter Einwand. ~~welcher auf~~

Wagner ist somit in einem Irrtum befangen, wenn er meint, dass $\Sigma\, r f(r)$ für das Gas Innere verschwinde

und damit entfällt auch ~~der~~ sein

Das Gesagte dürfte zur Klarstellung der Sache genügen. Van der Waals ~~[illegible]~~ die unzähligen

Physiker, welche seit [illegible] Abhandlung ~~[illegible]~~ dem von diesem Forscher gezeigten Gedankengang [insertion: gefolgt sind] mit angewandt haben

sind ~~[illegible]~~ [insertion: dabei meistens] gewiss mehr einem intuitiven physikalischen Gefühl als ganz exakten mathematischen Überlegung

gefolgt. Wir können mit Beruhigung constatieren, dass [insertion: von] jener Intuition sie [insertion: einer Art physik. Intuition] nicht irregeleitet ~~[illegible]~~ worden sind.